

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-319018

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

---

(51)Int.Cl.

G03C 1/035

---

(21)Application number : 08-159016

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1996

(72)Inventor : MURO SUKETSUGU

SHIRAI HIDEYUKI

UEDA FUMINORI

SUGA YOICHI

IHAMA MIKIO

---

### (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a silver halide emulsion having an excellent sensitivity/graininess ratio and adaptability for rapid processes by preparing specified core/shell planer particles in such a manner that the amt. of AgCl in the shell is higher than the average AgCl in the core.

**SOLUTION:** This emulsion contains planer particles having (111) principal faces parallel to each other, and is preferably a silver halide emulsion in which  $\geq 50\%$  of the whole projected area of particles belongs to planer particles having  $\geq 2$  aspect ratio. The planer particle has (111) principal faces parallel to each other and side faces connecting the principal faces. In the core/shell planer particle having (111) principal faces, the AgCl amt. in the shell is higher than the average AgCl amt. in the core and the proportion of (111) faces of the side faces is  $\leq 90\%$  of the whole side faces. Namely,  $< 90\%$  of the side faces which connect the (111) principal faces facing each other consist of (111) faces so that crystallographic faces except for (111) faces are present by  $> 10\%$  of the whole side faces.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-319018

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/035			G 0 3 C 1/035	G C H K

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平8-159016	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)5月30日	(72) 発明者	室 祐継 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	白井 英行 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	植田 文教 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

(57) 【要約】

【課題】 感度／粒状比、ならびに迅速処理適性に優れたハロゲン化銀写真乳剤を提供する。

【解決手段】 (111) 主平面を有するコア／シェル型平板粒子であって、シェルのA g C l含量がコアの平均A g C l含量よりも高く、かつ、側面の(111)面比率が側面全体の90%以下であることを特徴とするハロゲン化銀粒子を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (111)主平面を有するコア／シェル型平板粒子であって、シェルのAgCl含量がコアの平均AgCl含量よりも高く、かつ、側面の(111)面比率が側面全体の90%以下であることを特徴とするハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。本発明は特に平板粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤に関するものであり、さらに詳しくは、迅速処理に適したハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】撮影用ハロゲン化銀写真感光材料では、感度／粒状比の点で通常沃臭化銀が使用されている。近年、写真分野においても迅速性が要求されるようになり、ミニラボが主要スポットに設置されるようになってきた。一方、鑑賞用写真感光材料においては迅速性の観点から早くから塩化銀写真乳剤が実用化されている。従来から、沃化銀は現像を抑制することが知られており、これにより粒状性が良化しており、粒状性と迅速性は相反するものと思われてきた。塩化銀は現像を促進させることが知られているが、感度／粒状比の点で好ましくなく、撮影用写真感光材料においては実用化に至っていない。

【0003】さらに、省資源の観点からは、低銀化の要請があり、現像銀量／塗布銀量比の高い乳剤の開発が望まれている。塩化銀含有ハロゲン化銀乳剤は、高い現像銀量／塗布銀量比を有することが知られているが、感度／粒状比の点で好ましくなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度／粒状比、ならびに迅速処理適性に優れたハロゲン化銀写真乳剤を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は塩化銀含有ハロゲン化銀粒子を以下のようにコントロールすることにより達成することができた。

【0006】すなわち、(111)主平面を有するコア／シェル型平板粒子であって、シェルのAgCl含量がコアの平均AgCl含量よりも高く、かつ、側面の(111)面比率が側面全体の90%以下であることを特徴とするハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の乳剤は、平行な主平面が(111)面である平板粒子を含有する乳剤である。好ましくはアスペクト比2以上の平板粒子により全投影面積の50%以上が占め

られるハロゲン化銀写真乳剤である。ここで平板粒子とは平行な対向する(111)主平面と該主平面を連結する側面からなる。

【0008】該(111)主平面の間には少なくとも1枚の双晶面が入っており、通常は2枚の双晶面が観察される。この2枚の双晶面の間隔は米国特許第5,219,720号に記載のように0.012 $\mu$ m未満にすることが可能であり、さらには特開平5-249585号に記載のように(111)主平面間の距離を該双晶面間隔で割った値を15以上にすることも可能である。本発明の乳剤はアスペクト比が2以上の平板粒子により全投影面積の50%以上、好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上が占められる。ここで平板粒子の投影面積ならびにアスペクト比は参照用のラテックス球とともにシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から測定することができる。平板粒子は上から見た時に、通常六角形、三角形もしくは円形状の形態をしているが、該投影面積と等しい面積の円の相当直径を厚みで割った値がアスペクト比である。平板粒子の形状は六角形の比率が高い程好ましく、また、六角形の各隣接する辺の長さの比は1:2以下であることが好ましい。本発明の効果はアスペクト比が高い程、著しい効果が得られるので、平板粒子乳剤は全投影面積の50%以上が好ましくはアスペクト比5以上、特に好ましくはアスペクト比6以上の粒子で占められる。アスペクト比があまり大きくなりすぎると、粒子サイズ分布の変動係数が大きくなる方向になるために、通常アスペクト比は20以下が好ましい。

【0009】粒子サイズ分布の変動係数は20%以下が好ましく特に15%以下が好ましい。本発明の乳剤は塩臭化銀粒子よりなる。沃化銀を含んでも良いが好ましくは沃化銀含有率は3モル%以下、より好ましくは1モル%以下もしくは0モル%である。塩化銀含有率は5モル%以上50モル%以下が好ましく、特に10モル%以上30モル%以下が好ましい。粒子間の塩化銀含有量の分布の変動係数は20%以下が好ましく、特に10%以下が好ましい。

【0010】本発明の平板粒子はAgCl含量についてコア／シェル型の構造である。ここでシェルとは平板粒子の最外層を意味し、コアはシェルの内側の層を意味する。従ってコアはさらに構造をもつことができる。すなわちコアを2重、3重もしくは4重構造以上にして、シェルを設けることができる。本発明においてコアとシェルは、ハロゲン化銀粒子の調製の時間序列に対応している。各調製工程はこの順に連続的に行なわれても良く、各工程間もしくは工程内で水洗ならびに分散工程を行っても良い。すなわちコアを調製後、水洗ならびに分散を行ない、該コア粒子乳剤を種乳剤としてシェルを設けても良い。

【0011】本発明における平板粒子のコアの比率は好

ましくは全銀量に対して50モル%以上90モル%以下であって、その平均塩化銀含有率が0モル%以上10モル%以下である。さらに好ましくはコアの比率は全銀量に対して70モル%以上80モル%以下であって、その平均塩化銀含有率が0モル%以上5モル%以下である。コアの塩化銀の分布については均一でも不均一でも良い。コアの調製は種々の方法によって可能である。

【0012】例えば、クリーブ著「写真の理論と実際」(Cleve, Photography Theory and Practice (1930)), 131頁; ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, Photographic Science and Engineering), 第14巻, 248~257頁(1970年); 米国特許第4, 434, 226号、同第4, 414, 310号、同第4, 433, 048号、同第4, 439, 520号および英国特許第2, 112, 157号などに記載の方法により調製することができる。

【0013】コアの調製は基本的には核形成、熟成ならびに成長の3工程の組み合わせよりなる。米国特許第4, 797, 354号および特開平2-838号に記載の方法は本発明のコアの調製においてきわめて有効である。

【0014】核形成の工程においては米国特許第4, 713, 320号および同第4, 942, 120号に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、米国特許第4, 914, 014号に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号に記載の短時間で核形成を行うことは本発明のコアの核形成工程においてきわめて有効である。熟成工程においては米国特許第5, 254, 453号記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、米国特許第5, 013, 641号記載の高いpHでおこなうことは、本発明の平板粒子乳剤の熟成工程において有効である場合がある。

【0015】米国特許第5, 147, 771号、同第5, 147, 772号、同第5, 147, 773号、同第5, 171, 659号、同第5, 210, 013号ならびに同第5, 252, 453号に記載のポリアルキレンオキシサイド化合物を用いた平板粒子の形成法は本発明のコア粒子の調製に好ましく用いられる。

【0016】上述したコア平板粒子上にシェルを設ける。シェルの比率は好ましくは全銀量に対して10モル%以上50モル%以下であって、その平均塩化銀含有率が10モル%以上100モル%以下である。好ましくはシェルの比率は全銀量に対して20モル%以上30モル%以下であって、その平均塩化銀含有率が50モル%以上100モル%以下である。コア平板粒子上へのシェルの成長は、コア平板粒子のアスペクト比を上げる方向でも下げる方向でも良い。またコアとシェルの界面の塩化銀含量は急激に変化していても良いしなだらかに変化し

ていても良い。基本的には硝酸銀水溶液と塩化物と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加することによりシェルの成長は行なわれる。系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、及び濃度等は、広範に変化する。

【0017】好ましくはシェルの成長時のpClは3以下である。より好ましくは2以下である。ここでpClは臭素イオンは銀イオンと100%反応するとし、残りの銀イオンが塩素イオンと反応とした場合の反応していない系中の塩素イオン濃度の逆数の対数を意味する。硝酸銀水溶液と塩化物と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加するかわりに、硝酸銀水溶液と塩化物を含むハロゲン水溶液と臭化銀微粒子乳剤を同時に添加することも有効である。さらには塩臭化銀微粒子乳剤を添加して熟成することによりシェルを形成することも可能であり、この場合特にハロゲン化銀溶剤を用いると好ましい。

【0018】本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第3, 271, 157号、同第3, 531, 286号、同第3, 574, 628号、特開昭54-1019号、同54-158917号等に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号等に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)アンモニア、(g)チオシアネート等があげられる。

【0019】特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4}$ モル以上 $1 \times 10^{-2}$ モル以下である。

【0020】本発明においては平板粒子の対向する(111)主平面を連結する側面は全側面の90%以下が(111)面から構成されている。

【0021】ここで全側面の90%以下が(111)面から構成されるとは、全側面の10%よりも高い比率で(111)面以外の結晶学的な面が存在するということである。通常その面は(100)面であるとして理解するが、それ以外の面、すなわち(110)面や、より高指数の面である場合も含みうる。本発明においては全側面の80%以下さらに好ましくは全側面の70%以下が(111)面から構成されていると効果が顕著である。

【0022】全側面の70%以下が(111)面から構成されているか否かは、その平板粒子のシャドーをかけ

たカーボンレブリカ法による電子顕微鏡写真から容易に判断できる。通常、側面の75%以上が(111)面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(111)主表面に直接連結する6つの側面はたがい違いに(111)主表面に対して鋭角と、鈍角で接続する。一方、全側面の70%以下が(111)面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(111)主表面に直接連結する6つの側面は(111)主表面に対してすべて鈍角で接続する。シャドーイングを50°以下の角度でかけることにより主表面に対する側面の鈍角と鋭角の判断ができる。好ましくは30°以下10°以上の角度でシャドーイングすることにより鈍角と鋭角の判断は容易となる。

【0023】さらに、(111)面と(100)面の比率を求める方法として増感色素の吸着を用いた方法が有効である。日本化学会誌、1984、6巻、ページ942~947に記載されている手法を用いて(111)面と(100)面の比率を定量的に求めることができる。該比率と前述した平板粒子の円相当直径と厚みを用いて全側面における(111)面の比率を計算して求めることができる。この場合、平板粒子は該円相当直径と厚みを用いて円柱であると仮定する。この仮定によって総表面積に対する側面の比率を求めることができる。前述の増感色素の吸着を用いて求めた(100)面の比率を上記の側面の比率で割った値に100をかけた値が全側面における(100)面の比率である。100からその値をひけば全側面における(111)面の比率が求まることになる。本発明においては全側面における(111)面の比率が65%以下であると、さらに好ましい。

【0024】本発明において平板粒子乳剤の全側面の90%以下を(111)面にする手法について説明する。最も一般的には、塩臭化銀平板粒子乳剤の側面の(111)面の比率は平板粒子乳剤のシェル調製時のpClにて決定できる。好ましくはシェル形成に要する銀量の30%以上の添加を側面の(111)面の比率が減少、すなわち側面の(100)面の比率が増加するようなpClに設定する。より好ましくはシェル形成に要する銀量の50%以上の添加を側面の(111)面の比率が減少するようなpClに設定する。

【0025】別の方法として全銀量が添加された後に、側面の(100)面の比率が増加するようなpClに設定し、熟成をすることによって、その比率を増加させることも可能である。

【0026】側面の(100)面の比率が増加するようなpClとは、系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等によりその値は広範に変化する。

【0027】平板粒子乳剤の側面の面指数を変化させる方法として欧州特許第515894A1号等を参考にすることができる。また米国特許第5,252,453号

等に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いることもできる。有効な方法として米国特許第4,680,254号、同第4,680,255号、同第4,680,256号ならびに同第4,684,607号等に記載の面指数改質剤を用いることができる。通常の写真用分光増感色素も上記と同様な面指数の改質剤として用いることができる。

【0028】本発明において、平板粒子は転位線を有していても良い。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25μmの厚さの粒子に対して200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0029】本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0030】例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0031】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan, No. 16, P30(1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0032】本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5°~50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選

べるが2~10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3~8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5~10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0033】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみドーブする方法も選べる。Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Sc, Y, La, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au, Cd, Hg, Tl, In, Sn, Pb, Biなどを20 用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , K,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , K,  $\text{IrCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ , K,  $\text{Ru}(\text{CN})_6$ などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選20 ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0034】金属化合物は水またはメタノール、アセトンなどの適当な溶媒に解かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ など）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaBr}$ など）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ40 酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 $\text{AgNO}_3$ ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ）の水溶液に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0035】米国特許第3,772,031号に記載さ50

れているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S, Se, Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン塩、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0036】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0037】本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス(T. H. James)著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977)67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711号、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg5~10、pH5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物はR, PdX。またはR<sub>2</sub> PdX<sub>2</sub>で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。

【0038】具体的には、K, PdCl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> PdCl<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub> PdCl<sub>6</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> PdCl<sub>6</sub>, Li, PdCl<sub>2</sub>, Na, PdCl<sub>2</sub>。またはK,

PdBr<sub>2</sub>が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0039】硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、

化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0040】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4}$ ~ $1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5}$ ~ $5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は $1 \times 10^{-5}$ ~ $5 \times 10^{-7}$ モルである。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は $5 \times 10^{-5}$ から $1 \times 10^{-8}$ モルである。

【0041】本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4}$ ~ $1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5}$ ~ $5 \times 10^{-7}$ モルである。

【0042】本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレン尿素、N,N-ジエチルセレン尿素等）、セレンケトン類、セレンアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0043】本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。ここで還元増感とはハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAg1~7の低pAgの雰囲気中で成長させるあるいは、熱成させる方法、高pH熱成と呼ばれるpH8~11の高pHの雰囲気中で成長させるあるいは熱成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0044】還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホ

ルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。米国特許第5,389,510号に記載のアルキニルアミン化合物も有効な化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モルの範囲が適当である。

【0045】還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0046】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O})_2\text{OH} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O})_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $\text{KMnO}_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0047】また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0048】本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。欧州特許第0627657A2号記載のジスルフィド化合物も好ましい化合物である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0049】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわち、チアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンソトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトビリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリチンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3,954,474号、同第3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0050】本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシ

アニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0051】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員複素環核を適用することができる。

【0052】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同第2,977,229号、同第3,397,060号、同第3,522,052号、同第3,527,641号、同第3,617,293号、同第3,628,964号、同第3,666,480号、同第3,672,898号、同第3,679,428号、同第3,703,377号、同第3,769,301号、同第3,814,609号、同第3,837,862号、同第4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同第1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0053】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進めようことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って進めようことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4,225,666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,18



3. 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0054】添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2～1.2 $\mu\text{m}$ の場合は約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

【0055】本発明に関するハロゲン化銀乳剤には、前\*

添加剤の種類	RD17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁
4. 増白剤	24頁
5. かぶり防止剤 および安定剤	24～25頁
6. 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁
7. ステイン防止剤	25頁右欄
8. 色素画像安定剤	25頁
9. 硬膜剤	26頁
10. バインダー	26頁
11. 可塑剤、潤滑剤	27頁
12. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁
13. スタチック 防止剤	27頁
14. マット剤	

本発明の乳剤ならびにその乳剤を用いた写真感光材料に使用することができる層配列等の技術、ハロゲン化銀乳剤、色素形成カプラー、DIRカプラー等の機能性カプラー、各種の添加剤等、及び現像処理については、欧州特許第0565096A1号（1993年10月13日公開）及びこれに引用された特許に記載されている。以下に各項目とこれに対応する記載箇所を列記する。

- 【0057】1. 層構成：61頁23～35行、61頁41行～62頁14行  
2. 中間層：61頁36～40行、  
3. 重層効果付与層：62頁15～18行、  
4. ハロゲン化銀ハロゲン組成：62頁21～25行、  
5. ハロゲン化銀粒子晶癖：62頁26～30行、  
6. ハロゲン化銀粒子サイズ：62頁31～34行、  
7. 乳剤製造法：62頁35～40行、  
8. ハロゲン化銀粒子サイズ分布：62頁41～42

※

添加剤の種類	RD17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁

\* 記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー（RD）Item17643（1978年12月）、同Item18716（1979年11月）および同Item308119（1989年12月）に記載されており、その該当箇所を下記にまとめて示した。

【0056】

RD18716	RD308119
648頁右欄	996頁
同上	
648頁右欄～ 649頁右欄	996右～998右
	998右
649頁右欄	998右～1000右
649頁右欄～ 650頁左欄	1003左～1003右
650左～右欄	1002右
	1002右
651頁左欄	1004右～1005左
同上	1003右～1004右
650頁右欄	1006左～1006右
同上	1005左～1006左
同上	1006右～1007左
	1008左～1009左

30※行、

9. 平板粒子：62頁43～46行、  
10. 粒子の内部構造：62頁47行～53行、  
11. 乳剤の潜像形成タイプ：62頁54行～63頁5行、  
12. 乳剤の物理熟成・化学熟成：63頁6～9行、  
13. 乳剤の混合使用：63頁10～13行、  
14. かぶらせ乳剤：63頁14～31行、  
15. 非感光性乳剤：63頁32～43行、  
16. 塗布銀量：63頁49～50行、  
17. 写真用添加剤：リサーチ・ディスクロージャ（RD）Item17643（1978年12月）、同Item18716（1979年11月）及び同Item307105（1989年11月）に記載されており、下記に各項目およびこれに関連する記載箇所を示す。

【0058】

RD18716	RD307105
648頁右欄	866頁
648頁右欄	
648頁右欄～ 649頁右欄	866～868頁

15	16
4. 増白剤 24頁	647頁右欄 868頁
5. かぶり防止剤、安定剤 24～25頁	649頁右欄 868～ 870頁
6. 光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤 25～26頁	649頁右欄～ 873頁 650頁左欄
7. ステイン防止剤 25頁右欄	650左欄～右欄 872頁
8. 色素画像安定剤 25頁	650頁左欄 872頁
9. 硬膜剤 26頁	651頁左欄 874～ 875頁
10. バインダー 26頁	651頁左欄 873～ 874頁
11. 可塑剤、潤滑剤 27頁	650頁右欄 876頁
12. 塗布助剤、表面活性剤 26～27頁	650頁右欄 875～ 876頁
13. スタチック防止剤 27頁	650頁右欄 876～ 877頁
14. マット剤	878～ 879頁
18. ホルムアルデヒドスカベンジャー：64頁54～57行、	46. 現像薬感材内蔵：70頁24～33行、
19. メルカプト系かぶり防止剤：65頁1～2行、	47. 現像処理温度：70頁34～38行、
20. かぶらせ剤等放出剤：65頁3～7行、	48. レンズ付フィルムへの利用：70頁39～41行、
21. 色素：65頁7～10行、	20 また、欧州特許第602600号公報に記載の、2-ビ リジンカルボン酸または2,6-ビリジンジカルボン酸
22. カラーカプラー全般：65頁11～13行、	と硝酸第二鉄のごとき第二鉄塩、及び過硫酸塩を含有し た漂白液も好ましく使用できる。この漂白液の使用にお いては、発色現像工程と漂白工程との間に、停止工程と 水洗工程を介在させることが好ましく、停止液には酢 酸、コハク酸、マレイン酸などの有機酸を使用すること が好ましい。さらに、この漂白液には、pH調整や漂白 カブリの目的に、酢酸、コハク酸、マレイン酸、グルタ ル酸、アジピン酸などの有機酸を0.1～2モル/リッ トルの範囲で含有させることが好ましい。
23. イエロー、マゼンタ及びシアンカプラー：65頁14～25行、	30 【0059】 【実施例】以下に実施例をもって本発明を具体的に説明 する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるもの ではない。
24. ポリマーカプラー：65頁26～28行、	【0060】(種晶乳剤aの調製) KBr 4.5g、平 均分子量15000のゼラチン7.9gを含む水溶液1 600mlを40℃に保ち攪拌した。AgNO <sub>3</sub> (8. 9g)水溶液とKBr(6.2g)水溶液をダブルジェ ット法で40秒間にわたり添加した。ゼラチン38gを 添加した後、58℃に昇温した。AgNO <sub>3</sub> (219 g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加 速しながら40分間にわたって添加した。この時、銀電 位を飽和カロメル電極に対して-10mVに保った。脱 塩した後、ゼラチンを50g加え、40℃でpH5. 8、pAgを1モル、ゼラチンを80g含有し、平均円 相当直径0.6μm、円相当径の変動係数20%、平均 厚み0.10μm、平均アスペクト比6.1の平板粒子 であった。
25. 拡散性色素形成カプラー：65頁29～31行、	40 【0061】(乳剤Aの製法) 種乳剤aを100g、K Br 1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200m
26. カラーカプラー：65頁32～38行、	
27. 機能性カプラー全般：65頁39～44行、	
28. 漂白促進剤放出カプラー：65頁45～48行、	
29. 現像促進剤放出カプラー：65頁49～53行、	
30. その他のDIRカプラー：65頁54行～66頁4 行、	
31. カプラー分散方法：66頁5～28行、	
32. 防腐剤・防かび剤：66頁29～33行、	
33. 感材の種類：66頁34～36行、	
34. 感光層膜厚と膨潤速度：66頁40行～67頁1 行、	
35. バック層：67頁3～8行、	
36. 現像処理全般：67頁9～11行、	
37. 現像液と現像薬：67頁12～30行、	
38. 現像液添加剤：67頁31～44行、	
39. 反転処理：67頁45～56行、	
40. 処理液開口率：67頁57行～68頁12行、	
41. 現像時間：68頁13～15行、	
42. 漂白定着、漂白、定着：68頁16行～69頁31 行、	
43. 自動現像機：69頁32～40行、	
44. 水洗、リンス、安定化：69頁41行～70頁18 行、	
45. 処理液補充、再使用：70頁19～23行、	

1を78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO<sub>3</sub>(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO<sub>3</sub>(42.6g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとAgNO<sub>3</sub>水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Aとした。

【0062】(乳剤Bの製法)種乳剤aを100g、KBr1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200mlを78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO<sub>3</sub>(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO<sub>3</sub>(42.6g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、この時銀電位を飽和カロメル電極に対して+40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとKBr水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Bとした。

【0063】(乳剤Cの製法)種乳剤aを100g、KBr1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200mlを78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO<sub>3</sub>(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO<sub>3</sub>(42.6g)水溶液とNaClをモル%で25%含むKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとAgNO<sub>3</sub>水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Cとした。

【0064】(乳剤Dの製法)種乳剤aを100g、KBr1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200mlを78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO<sub>3</sub>(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO<sub>3</sub>(42.6g)水溶液とNaClをモル%で25%含むKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、

この時銀電位を飽和カロメル電極に対して+40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとKBr水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Dとした。

【0065】(乳剤Eの製法)種乳剤aを100g、KBr1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200mlを78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO<sub>3</sub>(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO<sub>3</sub>(42.6g)水溶液とNaClをモル%で50%含むKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとAgNO<sub>3</sub>水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Eとした。

【0066】(乳剤Fの製法)種乳剤aを100g、KBr1.9g、ゼラチン38gを含む水溶液1200mlを78℃に保ち攪拌した。二酸化チオ尿素2mgを添加した後、AgNO<sub>3</sub>(87.7g)水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら46分間にわたって添加した。この時銀電位を飽和カロメル電極に対して-40mVに保った。その後AgNO<sub>3</sub>(42.6g)水溶液とNaClをモル%で50%含むKBr水溶液をダブルジェット法で17分間に渡って添加した、この時銀電位を飽和カロメル電極に対して+40mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム44mgとKBr水溶液を添加して、銀電位を-10mVに調製した。その後通常の水洗を行い、ゼラチンを添加し40℃でpH5.8、pAg8.8に調製した。この乳剤を乳剤Cとした。

【0067】乳剤Aは平均円相当径1.30μm、平均アスペクト比6.8、平均球相当径0.79μmの平板粒子であった。またアスペクト比が5以上の粒子が全投影面積の70%以上を占めていた。乳剤BからFも乳剤Aとほぼ同じ粒子形状であった。

【0068】乳剤AおよびBは純臭化銀均一粒子で、乳剤CからFはコア銀量が全銀量の71%でシェルの銀量が29%のコア/シェル乳剤であった。乳剤CおよびDはコアが純臭化銀で、シェルの塩化物濃度が25%である塩臭化銀平板粒子であった。乳剤EおよびFはコアが純臭化銀でシェルの塩化物濃度が50%である塩臭化銀平板粒子であった。

【0069】得られた粒子について特開平8-29904に記載の方法に従って粒子側面の(111)面比率を

測定した。電子顕微鏡写真のシャドーから乳剤B、D、およびFの側面の(111)面比率が全側面の90%以下であることを確認した。また乳剤A、CおよびEは(111)主平面を連結する6つの側面が交互に(111)主平面と鋭角と鈍角で交っており、明らかに(111)面比率が90%を超えていた。  
 【0070】乳剤AからFを58℃に昇温し、6塩化イリジウム2カリウム、アンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ビス(3-スルホプロピル)チアシアニン水酸化物、トリエチルアンモニウム塩、チオシアン酸カリ\*10

\*ウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよびN, N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。  
 【0071】乳剤AからFについて特開平8-110605の実施例1と同様の塗布を行い塗布試料1から6を作製した。  
 【0072】これらの試料にセンチメートル用露光(1/100秒)を与え、下記のカラー現像処理を行った。  
 【0073】

処理方法				
工程	処理時間	処理温度	*補充量	タンク容量
発色現像	3分15秒	37.8℃	25ml	10リットル
漂 白	45秒	38℃	5ml	4リットル
漂白定着(1)	45秒	38℃	—	4リットル
漂白定着(2)	45秒	38℃	30ml	4リットル
水 洗(1)	20秒	38℃	—	2リットル
水 洗(2)	20秒	38℃	30ml	2リットル
安 定	20秒	38℃	20ml	2リットル
乾 燥	1分	55℃		

\* 補充量は35mm巾1m長さ当たりの量

漂白定着及び水洗の各工程はそれぞれ(2)から(1) ※【0074】尚、上記処理における漂白定着液の水洗工への向流方式であり、また漂白液のオーバーフロー液は程への持込量は35mm巾の感光材料1m長さ当り2m全て漂白定着(2)へ導入した。 ※ 1であった。

(発色現像液)	母液(g)	補充液(g)
ジエチレントリアミン五酢酸	5.0	6.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	5.0
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.3	0.5
沃化カリウム	1.2mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.0	3.6
4-[N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ]-2-メチルアニリン硫酸塩	4.7	6.2
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	10.00	10.15
(漂白液)	母液(g)	補充液(g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム一水塩	144.0	206.0
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸	2.8	4.0
臭化アンモニウム	84.0	120.0
硝酸アンモニウム	17.5	25.0
アンモニア水(27%)	10.0	1.8
酢酸(98%)	51.1	73.0
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	4.3	3.4
(漂白定着液)	母液(g)	補充液(g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	50.0	—
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5.0	25.0

21		22
亜硫酸アンモニウム	12.0	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700g/リットル)	290.0ml	320.0ml
アンモニア水(27%)	6.0ml	15.0ml
水を加えて	1.0リットル	1.0リットル
pH	6.8	8.0
(水洗水)母液、補充液共通	*ム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に 処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20 mg/リットルと硫酸ナトリウム150mg/リットルを添 加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあっ た。	
水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム・アンド ・ハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH 型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIRA 10 -400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム*		
(安定液)母液、補充液共通	(単位g)	
ホルマリン(37%)	1.2 ml	
界面活性剤 $[C_{18}H_{35}O_2-(CH_2CH_2O)_3-H]$	0.4	
エチレングリコール	1.0	
水を加えて	1.0 リットル	
pH	5.0-7.0	
【0075】処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測 定した。感度はかぶり濃度より0.2高い濃度を与える 露光量の逆数で定義し、試料1の値を100とした時の 相対値を計算した。結果を以下に示す。	20	※【0077】(実施例2)乳剤Fを実施例1と同様に塗 布し、その際に試料1と同じ感度を示すまで、乳剤量を 減らして試料を作製した。この試料を試料7とする。こ の試料7の銀量を測定すると試料1の銀量の50%にな り、少ない銀量で同じ感度を達成できることが証明され た。
試料1(比較例)	100	【0078】(実施例3)特開平8-29904の実施 例5に記載の試料101の第12層の乳剤Lの代わりに 本発明の乳剤Fを用いたところ、実施例1と同様の結果 が得られた。
試料2(〃)	104	【0079】
試料3(〃)	112	【発明の効果】本発明のハロゲン化銀乳剤を用いたハロ ゲン化銀写真感光材料は、写真感度において優れた効果 を示す。
試料4(本発明)	147	
試料5(比較例)	111	
試料6(本発明)	162	
【0076】この結果から明らかなようにシェルのAg Cl含量がコアのAgCl含量よりも高く、側面の(1 11)面比率が側面全体の90%以下である本発明の試 料が顕著な効果を示すことが確かめられた。	30	※

フロントページの続き

(72)発明者 須賀 陽一  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 井浜 三樹男  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内